

CLIPPEDIMAGE= JP406157186A

PAT-NO: JP406157186A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06157186 A

TITLE: CRYSTAL GROWTH CRUCIBLE

PUBN-DATE: June 3, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUKUDA, TETSUO

KOIIZUKA, MASAOKI

SUZUKI, RINTAROU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FUJITSU LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04303752

APPL-DATE: November 13, 1992

INT-CL (IPC): C30B015/10;H01L021/208

US-CL-CURRENT: 117/208,117/900

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the crystal growth crucible to be used to grow the single crystal of metal, semiconductor, etc., by the Czochralski process without the graphite crucible being crazed even if the remaining molten material for growing crystal is solidified in the quartz crucible.

CONSTITUTION: This crystal growth crucible consists of a graphite crucible 12 supported by a susceptor 10 and split into plural sections and a quartz crucible 14 supported by the crucible 12 and contg. a molten material 16 to grow a crystal. The surface of the crucible 12 except the part in contact with

the susceptor 10 is coated with a layer 12a consisting of an  
oxidation-resistant material.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

↓ SiC

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157186

(43)公開日 平成 6年(1994) 6月 3日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 3 0 B 15/10

H 0 1 L 21/208

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

P 9277-4M

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-303752  
(22)出願日 平成 4年(1992)11月13日

(71)出願人 000005223  
富士通株式会社  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
(72)発明者 福田 哲生  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内  
(72)発明者 小飯塚 正明  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内  
(72)発明者 鈴木 隣太郎  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内  
(74)代理人 弁理士 北野 好人

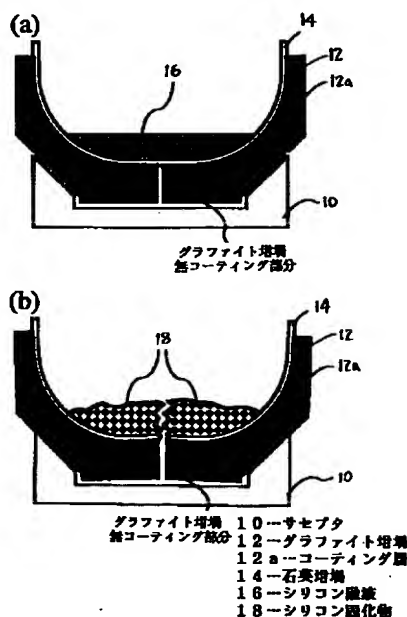
(54)【発明の名称】 結晶成長用坩堝

(57)【要約】

【目的】本発明は、金属及び半導体等の単結晶をCZ法（チョコラルスキー法）により結晶成長する際に用いられる、結晶融液を入れるための結晶成長用坩堝に関し、残りの結晶成長用融液を石英坩堝内で固化させても、グラファイト坩堝にひび割れが生じない結晶成長用坩堝を提供することを目的とする。

【構成】サセプタ10により支持され、複数個に分割されたグラファイト坩堝12と、グラファイト坩堝12により支持され、結晶を成長するための融液16が入れられた石英坩堝14とを有する結晶成長用坩堝において、グラファイト坩堝12の、サセプタ10に接触する部分以外の部分の表面が耐酸化性材料からなるコーティング層12aによりコーティングされているように構成される。

本発明の第1の実施例による結晶成長用坩堝を示す図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 サセブタにより支持され、複数個に分割されたグラファイト増増と、前記グラファイト増増により支持され、結晶を成長するための融液が入りうる石英増増とを有する結晶成長用増増において、前記グラファイト増増の、前記サセブタに接触する部分以外の部分の表面が耐酸化性材料からなるコーティング層によりコーティングされていることを特徴とする結晶成長用増増。

【請求項2】 サセブタにより支持され、複数個に分割されたグラファイト増増と、前記グラファイト増増により支持され、結晶を成長するための半導体融液が入りうる石英増増とを有する結晶成長用増増において、前記グラファイト増増は、前記サセブタの底部支持面により支持される底部と、前記サセブタの側部支持面により支持される側部とで分割され、前記グラファイト増増の表面が耐酸化性材料からなるコーティング層によりコーティングされていることを特徴とする結晶成長用増増。

【請求項3】 請求項1又は2記載の結晶成長用増増において、前記コーティング層はSiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiC、NbC、TaC又はZrCからなることを特徴とする結晶成長用増増。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属及び半導体等の単結晶をCZ法(Czochralski Method: チョコラルスキー法)により結晶成長する際に用いられる、結晶融液を入れるための結晶成長用増増に関する。

## 【0002】

【従来の技術】今日、CZ法によって工業的に製造される結晶の中ではシリコン結晶が圧倒的である。このため、以降の説明では便宜上シリコン結晶のCZ法による結晶成長を代表例として説明する。超LSIの高性能化と低価格化に伴い、その基板となるシリコンウエーハの欠陥密度を減少させると共に、シリコンウエーハの口径を大きくする大口径化の重要性が益々高まってきている。

【0003】例えば、代表的な超LSIであるDRAMの品質を評価する特性のひとつにリフレッシュ時間の長さがある。リフレッシュ時間は、DRAM中のコンデンサが電荷を蓄積できる時間に比例する。CZ法により結晶成長されたシリコン結晶中には炭素と酸素の混入が避けられず、この混入している炭素を核として酸素が集積してクラスタ(酸素析出物)を形成する。酸素析出物が形成されると、DRAMのメモリセル内に蓄積すべき電荷がこの酸素析出物を介して逃げてしまう。その結果、メモリセルの電荷保持時間が短くなり、リフレッシュが

できないリフレッシュ不良を引き起こす。

【0004】また、シリコン結晶中に形成された酸素析出物は再結合中心になるので、シリコン結晶中の電荷のライフタイムを低下させる。電荷のライフタイムが低下したシリコン結晶を用いて作ったDRAMはリフレッシュ時間が短くなり、その品質が低下することになる。本願発明者はシリコン結晶中の炭素が酸素析出物の形成を促進することに着目し、炭素濃度と電荷のライフタイムの関係を調べた。図5のグラフを用いて電荷のライフタイムの炭素濃度依存性を説明する。グラフの横軸は炭素濃度で、縦軸は電荷のライフタイムである。図5のグラフからわかるように、炭素濃度の低いシリコン結晶ほど電荷のライフタイムが向上している。このように、超LSIの性能を向上させるためには、できるだけ炭素濃度の低いシリコン結晶を用いることが必要であることがわかった。

【0005】一方、シリコンウエーハの大口径化は、熱処理プロセスにおいてシリコンウエーハに作用する熱応力の増大をもたらす。熱応力がシリコンウエーハの降伏応力を上回ると、多数の転位がシリコン結晶内に生じ、シリコンウエーハの反りが増大してリソグラフィ等の熱処理プロセス後の種々の処理が困難になることが知られている。

【0006】また、超LSIの製造プロセスにおいては多くの熱処理プロセスがあり、そのためシリコンウエーハ内には自然に析出物が形成される。析出物が結晶内に形成されると、降伏応力が低下することはLawrence等(J.R. Lawrence and H.L. Tsai, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 59 (1986) 389.) や、Yonenaga等(Ichiro Yonenaga, Koji Sumino and Kinji Hoshi, J. Appl. Phys., 56 (1984) 2346.) によって報告されている。また、析出物が結晶内に形成されるとウエーハの反りが増大することは、Shimizu等(H. Shimizu, M. Fujita, T. Aoshima and Y. Sugino, Jpn. J. Appl. Phys., 25 (1986) 68.) によって報告されている。

【0007】したがって、今後大口径化が進んで熱応力がますます増大することを考えると、析出物の密度を低減して降伏応力の低下を防ぎ、熱応力に強く反りにくいシリコン結晶を開発しなければならない。本願発明者は、図6に示すように、結晶を1290℃から急冷して点欠陥を導入すると酸素析出物の形成が促進されることを明らかにした(A. Hara, T. Fukuda, T. Miyabo and I. Hirai, J. Appl. Phys., 66 (1989) 3958.)。図6の横軸は冷却速度を表し、この冷却速度が大きいほど点欠陥濃度が高いと考えられている。縦軸は析出した酸素量を表し、この量が多いほど酸素析出物密度が高い。したがって図6のグラフから、結晶の点欠陥が多いほど酸素析出物が形成されやすいことがわかった。

【0008】しかしながら、通常の熱プロセスにおいてはウエーハの冷却速度は、30℃/min以下であるの

10

20

30

40

50

で、点欠陥濃度が析出物密度を決定しているとは考えられない。また結晶成長時においても結晶は冷却されながら成長するが、通常の成長速度（ $\sim 1\text{mm/min}$ ）では冷却速度はやはり $30^\circ\text{C/min}$ 以下である。本願発明者は更に炭素濃度と酸素析出物密度の関係を調べた。図7は炭素濃度と酸素析出物密度の関係を示すグラフである。横軸が炭素濃度を表し、縦軸は酸素析出物の濃度を表す。図7のグラフは、従来のシリコン結晶（炭素濃度 $\sim 3 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ ）と炭素をドーパしたシリコン結晶（炭素濃度 $10^{16} \sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ）を $800^\circ\text{C}$ で10

0時間熱処理した後、酸素析出物密度を測定して得た。その結果、図7に示すように、炭素濃度と酸素析出物密度はほぼ比例関係にあり、析出物密度は明らかに炭素濃度に依存して高くなっていることが分かった。このように、シリコン結晶の大口径化を実現するためにも、できるだけ炭素濃度の低いシリコン結晶を用いることが必要であることがわかった。

【0009】上述した結果から、特性のよい半導体素子を得ると共にシリコン結晶の大口径化を実現するためには、シリコン結晶中の炭素を除去することが極めて重要であることが明らかになった。従来、CZ法による結晶成長過程において炭素の混入を防ぐ代表的な方法として、炉内の $\text{SiO}$ の反応を抑制するために、炉内のグラファイトからなるヒータやグラファイト坩堝の表面を耐酸化性材料でコーティングする方法が知られている。

【0010】従来のCZ結晶成長法において用いられる結晶成長用坩堝を、図8(a)を用いて説明する。結晶成長用坩堝全体を支えるサセプタ10の上にグラファイト坩堝12が載っている。このグラファイト坩堝12は、全体が耐酸化性材料である $\text{SiC}$ 又は $\text{Si}_3\text{N}_4$ の

コーティング層12aによりコーティングされている。グラファイト坩堝12は、支えている石英坩堝14の体積膨張を吸収するために放射状に3分割されている。図8では説明の簡略化の為に2分割に描かれている。グラファイト坩堝12に支えられている石英坩堝14内には結晶材料であるシリコン融液16が入っている。

【0011】結晶成長過程における炉内の反応の様子を詳述する。炉内が高温度に加熱されると、シリコン融液16を内部に保持している石英坩堝14の、シリコン融液16と接触している部分は次第に溶解し、

$\text{Si}$  (融液) +  $\text{SiO}_2$  (石英)  $\rightarrow$   $2\text{SiO}$

なる反応によって $\text{SiO}$  (ガス) を発生する。この $\text{SiO}$ がグラファイトと反応すると $\text{CO}$ を生じシリコン融液16を介してシリコン結晶中に取り込まれる。従って、

上述の如く表面を耐酸化性材料である $\text{SiC}$ 又は $\text{Si}_3\text{N}_4$ からなるコーティング層12aでコーティングすると、グラファイト坩堝12のグラファイトと $\text{SiO}$ が反応しないため、 $\text{CO}$ が発生せず、その結果、シリコン結晶中の炭素濃度を低減することができる（特開昭54-157780号公報、特開昭54-157781号公

報、特開昭56-129696号公報、特開昭56-10921号公報参照）。

【0012】

【本発明が解決しようとする問題点】しかしながら、従来のようにグラファイト坩堝12の表面を $\text{SiC}$ 又は $\text{Si}_3\text{N}_4$ からなるコーティング層12aでコーティングすると、確かにコーティングしない場合に比べてシリコン結晶の炭素濃度を $1/2 \sim 1/3$ 程度低減することができるものの、グラファイト坩堝12にひび割れが生じて再使用が不可能になるという問題があった。

【0013】シリコン結晶の成長過程においては、石英坩堝14内部のシリコン融液16の全てを結晶として成長させるわけではなく、例えば90%を結晶として成長させ残りの10%のシリコン融液16は残存させて最終的には石英坩堝14内で固化してシリコン固化物18となる。結晶成長とともに残りのシリコン融液内には種々の不純物が残存して不純物濃度が高くなり、良好な結晶成長用の融液として不適切になるからである。

【0014】シリコン融液16は固化すると体積が膨張して石英坩堝14を外側に押す。一方、グラファイト坩堝12は図8(a)に示すように3分割されておりそれぞれがサセプタ10上に支持されている。石英坩堝14が外側に押されて割れても、グラファイト坩堝12は分割されているので、図8(b)に示すように、分割されたグラファイト坩堝12が少しずつ移動して、石英坩堝14の変形を吸収するようにしている。

【0015】しかしながら、グラファイト坩堝12の表面がコーティング層12aによりコーティングされていると、そのコーティング表面に微小な凹凸があるためサセプタ10との摩擦係数が大きくなり、シリコン融液16の体積膨張による石英坩堝14の変形を吸収しきれずにひび割れが生じて再使用が不可能になってしまっていた。

【0016】本発明の目的は、残りの結晶成長用融液を石英坩堝内で固化させても、グラファイト坩堝にひび割れが生じない結晶成長用坩堝を提供することにある。

【0017】

【問題を解決するための手段】上記目的は、サセプタにより支持され、複数個に分割されたグラファイト坩堝と、前記グラファイト坩堝により支持され、結晶を成長するための融液が入りうる石英坩堝とを有する結晶成長用坩堝において、前記グラファイト坩堝の、前記サセプタに接触する部分以外の部分の表面が耐酸化性材料からなるコーティング層によりコーティングされていることを特徴とする結晶成長用坩堝によって達成される。

【0018】また、上記目的は、サセプタにより支持され、複数個に分割されたグラファイト坩堝と、前記グラファイト坩堝により支持され、結晶を成長するための半導体融液が入りうる石英坩堝とを有する結晶成長用坩堝において、前記グラファイト坩堝は、前記サセプタの底

10

20

30

40

50

部支持面により支持される底部と、前記サセプタの側部支持面により支持される側部とで分割され、前記グラファイト増場の表面が耐酸化性材料からなるコーティング層によりコーティングされていることを特徴とする結晶成長用増場によって達成される。

【0019】

【作用】本発明によれば、グラファイト増場の、サセプタに接触する部分はコーティング層によりコーティングされていないので、グラファイトの滑らかな面を出すことができ、結晶融液の体積膨張により石英増場が変形しても、分割されたグラファイト増場がサセプタ上を移動して、石英増場の変形を吸収することができる。

【0020】また、本発明によれば、グラファイト増場を、サセプタの底部支持面により支持される底部と、サセプタの側部支持面により支持される側部とで予め分割しておいたので、結晶融液の体積膨張により石英増場が変形しても、グラファイト増場が破損することなく再利用することができる。

【0021】

【実施例】本発明の第1の実施例による結晶成長用増場を図1乃至図3を用いて説明する。図1(a)に本実施例による結晶成長用増場を示す。図1(a)に示すように、結晶成長用増場全体を支えるサセプタ10の上にグラファイト増場12が載っている。グラファイト増場12は、支えている石英増場14の体積膨張を吸収するために放射状に3分割されている。図1(a)では説明の簡略化の為に2分割に描かれている。

【0022】このグラファイト増場12の表面は耐酸化性材料であるSiCからなるコーティング層12aによりコーティングされているが、本実施例では、サセプタ10に接触する部分にはコーティング層12aを形成しないようにしている点に特徴がある。グラファイト増場12に支えられている石英増場14内には結晶材料であるシリコン融液16が入っている。

【0023】本実施例の結晶成長用増場は、直径6インチのシリコン結晶を成長するためのもので、直径が16インチであり、石英増場14内に45kgの多結晶シリコンを入れる。SiCがコーティングされたヒータによる多結晶シリコンを融解する。SiCがコーティングされたヒータの場合、コーティングされていない通常のグラファイトヒータよりも約15%ほど大きな電力を要する。SiCの熱放射がグラファイトよりも小さいからである。

【0024】このように本実施例によれば、グラファイト増場12のサセプタ10に接触する部分がコーティング層12aによりコーティングされておらず滑らかなグラファイトが露出しているので、成長が終了し残りのシリコン融液が固化して石英増場14を外側に押すような力が働いても、図1(b)に示すように、コーティングされていないグラファイト増場と同様に3分割された各

々のグラファイト増場12がそれぞれ微小移動して膨張を吸収し、グラファイト増場12が破損することがない。

【0025】図2に、従来の無コーティンググラファイト増場、従来の全面コーティンググラファイト増場、本実施例の部分コーティンググラファイト増場により成長したシリコン結晶の炭素濃度分布を示す。横軸はシリコンの固化率、縦軸は炭素の濃度である。本実施例のグラファイト増場を用いても、従来の全面コーティンググラファイト増場を用いた場合と全く同様にシリコン結晶中の炭素濃度の増加を抑制することができる。これはCOの発生箇所が主として最も高温になるグラファイトヒータであるためで、グラファイト増場がCO発生の主因ではないことによると思われる。

【0026】なお、グラファイト増場12のコーティング材料としてはSiCの他に種々の材料を用いることができる。例えば、上記実施例のSiCの代わりに、コーティング材として $\text{Si}_3\text{N}_4$ や、TiC、NbC、TaC、ZrC等の他の耐酸化性材料を用いてもよい。図3に、これら耐酸化性材料の空気中における酸化速度を示す、横軸は温度(℃)であり、縦軸は酸化速度( $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ )である。図3から明らかなように、TiC、NbC、TaC、ZrCはSiCと同様の耐酸化特性を有していることがわかる。

【0027】次に、本発明の第2の実施例による結晶成長用増場を図4を用いて説明する。図1に示す第1の実施例による結晶成長用増場と同一の構成要素には同一の符号を付して説明を省略する。図4(a)に本実施例による結晶成長用増場を示す。本実施例による結晶成長用増場のグラファイト増場12は、図4(a)に示すように、本実施例による結晶成長用増場のグラファイト増場12は、放射状に3分割されていると共に、3分割された各部分が、サセプタ10の底部支持面により支持される底部と、サセプタ10の側部支持面により支持される側部とで更に2分割され、全体として6分割されている点に特徴がある。なお、図4では説明の簡略化のために4分割として記載されている。

【0028】このように分割された結晶成長用増場のグラファイト増場12の全面には耐酸化性材料であるSiCからなるコーティング層12aによりコーティングされている。このように本実施例によれば、シリコン融液の固化によりひび割れしやすい箇所でグラファイト増場12を予め分割したので、成長が終了し残りのシリコン融液が固化して石英増場14を外側に押すような力が働いても、図4(b)に示すように、グラファイト増場12が新たにひび割れして破損することなく、グラファイト増場12の再利用が可能である。

【0029】本発明は上記実施例に限らず種々の変形が可能である。例えば、上記実施例ではシリコンを結晶成長する場合を例として説明したが、GaAs、InP等

他の単結晶を正著する場合にも本発明を適用できる。

#### 【0030】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、グラファイト坩堝の、サセプタに接触する部分はコーティング層によりコーティングしなかったため、グラファイトの滑らかな面を出すことができ、結晶融液の体積膨張により石英坩堝が変形しても、分割されたグラファイト坩堝がサセプタ上を移動して、石英坩堝の変形を吸収することができる。

【0031】また、本発明によれば、グラファイト坩堝を、サセプタの底部支持面により支持される底部と、サセプタの側部支持面により支持される側部とで予め分割しておいたので、結晶融液の体積膨張により石英坩堝が変形しても、分割されたグラファイト坩堝が破損することなく再利用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例による結晶成長用坩堝を示す図である。

【図2】本発明の第1の実施例による結晶成長用坩堝を用いて成長したシリコン結晶の固化率と混入した炭素濃度の関係を示したグラフである。

【図3】本発明の第1の実施例による結晶成長用坩堝に用いられるコーティング材料の酸化温度と酸化速度の関係を示すグラフである。

【図4】本発明の第2の実施例による結晶成長用坩堝を示す図である。

【図5】結晶内の炭素濃度と電荷のライフタイムの関係を示すグラフである。

【図6】シリコンの冷却速度と析出酸素量の関係を示すグラフである。

10 【図7】シリコン結晶内の炭素濃度と酸素析出物密度の関係を示すグラフである。

【図8】従来の結晶成長用坩堝を示す図である。

【図9】従来の結晶成長用坩堝の破損状態を示す図である。

#### 【符号の説明】

10…サセプタ

12…グラファイト坩堝

12a…コーティング層

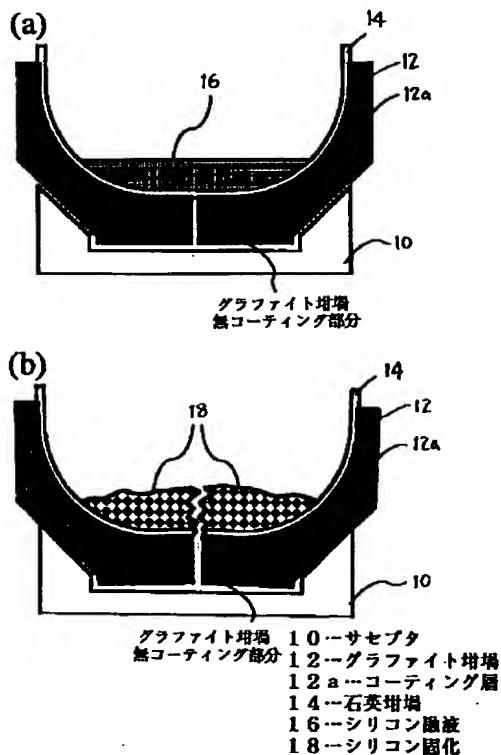
14…石英坩堝

16…シリコン融液

18…シリコン固化物

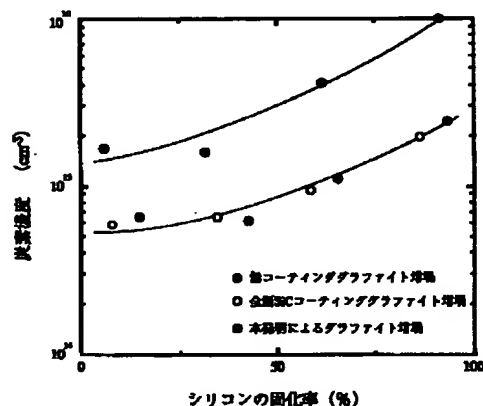
【図1】

本発明の第1の実施例による結晶成長用坩堝を示す図



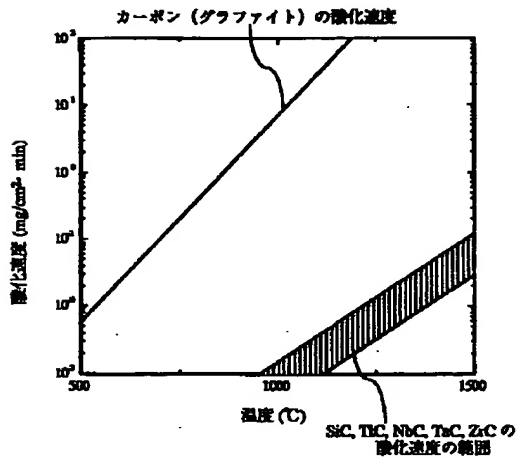
【図2】

シリコン結晶の固化率と混入した炭素濃度の関係を示したグラフ



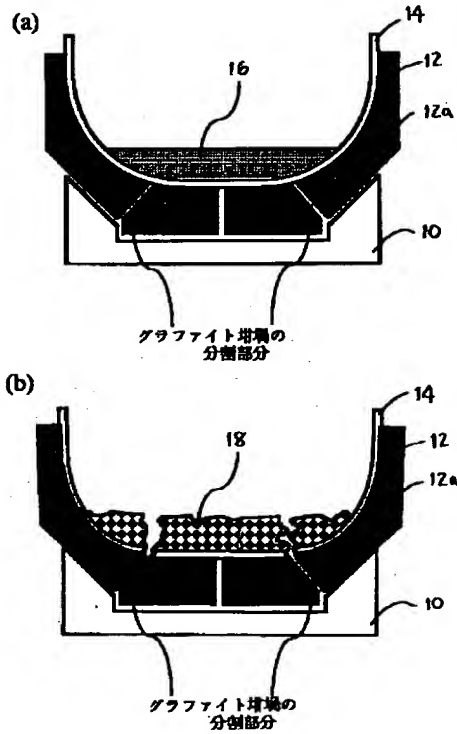
【図3】

コーティング材料の酸化温度と酸化速度  
の関係を示すグラフ



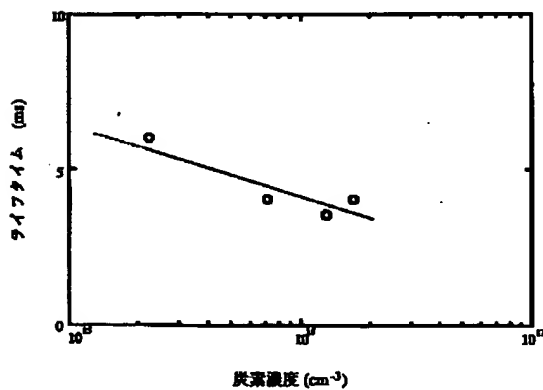
【図4】

本発明の第2の実施例による結晶成長用坩  
埚を示す図



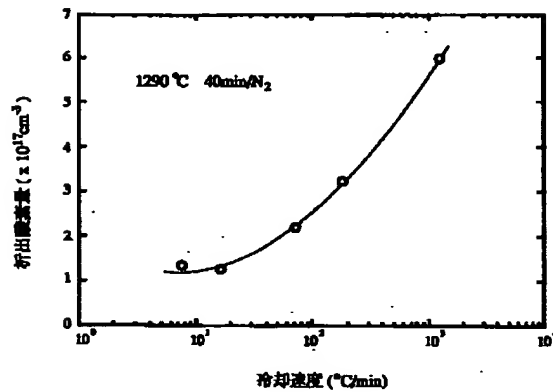
【図5】

結晶内の炭素濃度と電荷のライフタイム  
の関係を示すグラフ



【図6】

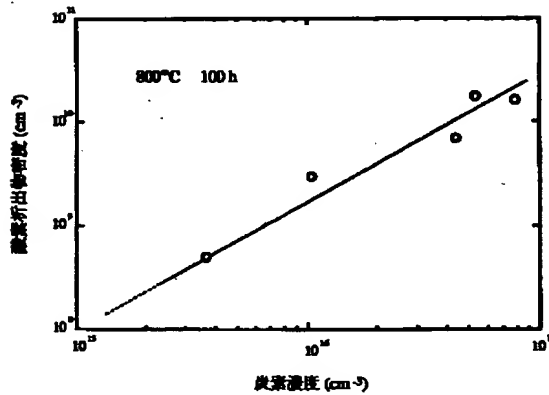
シリコンの冷却速度と析出酸素量の関係  
を示すグラフ





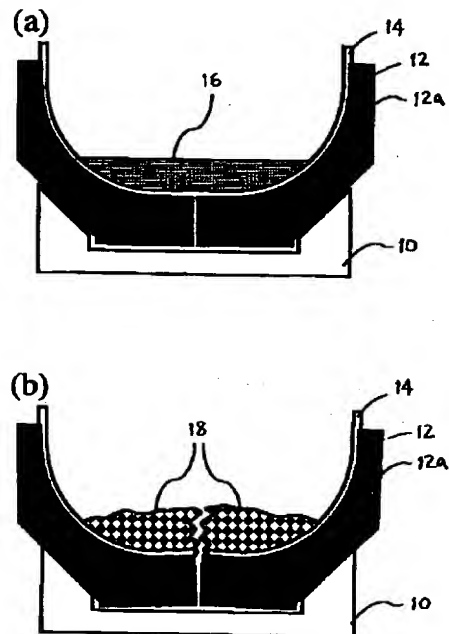
【図7】

シリコン結晶内の炭素濃度と酸素析出物密度の関係を示すグラフ



【図8】

従来の結晶成長用坩堝を示す図



【図9】

従来の結晶成長用坩堝の破損状態を示す図

